

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-54479

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 4 C 10/02				
G 0 4 G 1/00	3 1 0 A	9109-2F		
9/00	3 0 2 D	9109-2F		
H 0 1 L 31/04				
			H 0 1 L 31/04	P
			審査請求 未請求 請求項の数6	OL (全6頁)

(21) 出願番号 特願平6-191505

(22) 出願日 平成6年(1994)8月15日

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 南谷 孝典

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 村田 靖

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

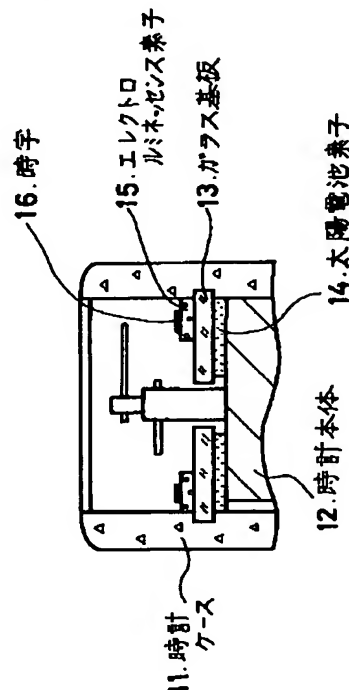
チズン時計株式会社技術研究所内

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 エネルギー源として太陽電池を用いた駆動システムにおいて、暗闇での時刻認識が可能となるような構成の提案とそれを用いた太陽電池時計を提供すること。これにより、太陽電池を使用した環境汚染の恐れのない駆動システムに暗闇での時刻認識という機能を付加することが可能となる。また、着色拡散層との組み合わせにより太陽電池本来の外観色を隠すことができ太陽電池であることを意識させず従来に比してデザインの自由度が大幅に広がる。

【構成】 太陽電池素子14の前面に少なくとも可視域の光を拡散透過する発光層と絶縁層および透明電極層との積層により構成されたエレクトロルミネッセンス素子を設ける。さらに、太陽電池素子の前面に上記のエレクトロルミネッセンス素子と太陽電池素子の発電に寄与する光エネルギーの一部を反射し残りを透過する着色拡散層とを積層に配置する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 時計ケースの中に収納された時計本体と、太陽電池素子と、該太陽電池素子の前面に可視域の光に対して透明な材料からなる透明基板と下部透明電極層と可視域の光を拡散透過する発光層と絶縁層と上部透明電極層とが順次積層されてなるエレクトロルミネッセンス素子とからなり、該エレクトロルミネッセンス素子は上面に文字板としての装飾がなされていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計。

【請求項2】 前記発光層は蛍光体あるいはりん光体もしくはその両方が含有されていることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計。

【請求項3】 時計ケースの中に収納された時計本体と、太陽電池素子と、該太陽電池素子の前面に可視域の光に対して透明な材料からなる透明基板と下部透明電極層と可視域の光を拡散透過する発光層と絶縁層と上部透明電極層とが順次積層されてなるエレクトロルミネッセンス素子と、可視域において太陽電池の発電に寄与する光エネルギーの一部を反射し残りを透過する着色拡散層とが順次積層配置され、該着色拡散層は上面に文字板としての装飾がなされていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計。

【請求項4】 前記着色拡散層が、干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層と該干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層からの反射光を散乱制御するための第2の白色拡散層との組み合わせからなることを特徴とする請求項3に記載のエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計。

【請求項5】 時計ケースの中に収納された時計本体と、太陽電池素子と、該太陽電池素子の前面に可視域において太陽電池の発電に寄与する光エネルギーの一部を反射し残りを透過する着色拡散層と、可視域の光に対して透明な材料からなる透明基板と下部透明電極層と可視域の光を拡散透過する発光層と絶縁層と上部透明電極層とが順次積層されてなるエレクトロルミネッセンス素子とが順次積層配置され、該エレクトロルミネッセンス素子は上面に文字板としての装飾がなされていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計。

【請求項6】 前記着色拡散層が、太陽電池素子を外部から遮蔽するために太陽電池素子からの反射光を散乱もしくは拡散させるための第1の白色拡散層と反射光成分の色および強度を制御する干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層との組み合わせからなることを特徴とする請求項5に記載のエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】本発明は光をエネルギー源として使用する太陽電池時計に関するものであり、さらに詳しくは暗闇での時刻認識が可能となるような手段を有した太陽電池時計に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から単結晶シリコンや多結晶シリコンおよびアモルファスシリコンは太陽電池として時計、電卓、ラジオなどのエネルギー源に使われているがさらに近年、地球環境への配慮から環境汚染の恐れのある電池は用いないような駆動システムが注目されており、太陽電池に対する期待はますます大きくなってきている。またこれと並行して太陽電池を用いた商品の高機能化、多機能化も強く望まれている。

【0003】これに対して、本発明者らは太陽電池素子の前面に着色拡散層を配置することにより外部からは太陽電池素子の存在が認識できない構成を提案しつつ、さらにカラフルな外装部材としての美しさやデザインが多様化が図れるような太陽電池装置を提案してきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先の提案範囲においては太陽電池を用いた商品の多様化は図れるが、もう一方の課題である商品の高機能化、多機能化に対しては何ら解決策とはなっていない。特に時計などの場合には環境汚染の恐れのある電池は用いない駆動システムの実現と共に暗闇での時刻認識手段の実現が大きな課題となっているが、現状では両者を同時に満たす方策はない。

【0005】本発明の目的は、環境汚染の恐れのない太陽電池を用いた駆動システムにおける暗闇での時刻認識が可能となるような構成の提案とそれを用いた太陽電池時計を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明における太陽電池時計は、太陽電池素子の前面に少なくとも可視域の光を拡散透過する発光層と絶縁層および透明電極層との積層により構成されたエレクトロルミネッセンス素子を配置することにより構成される。この際、発光層中に蛍光体やりん光体を含有しても良い。

【0007】さらに、太陽電池素子の前面にエレクトロルミネッセンス素子と、太陽電池素子の発電に寄与する光エネルギーの一部を反射し残りを透過する着色拡散層とを積層配置することによっても構成される。ここでいう着色拡散層としては、例えば第1の白色拡散層と干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層との組み合わせ、あるいは該干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層と第2の白色拡散層との組み合わせにより得られる。ここで第1の白色拡散層と第2の白色拡散層とは形成場所の違いにより機能が異なることから要求仕様が異なる。

【0008】

50 【作用】少なくとも可視域の光を拡散透過する発光層と

3

可視域の光に対して透明な材料からなる透明電極層および絶縁層を積層することにより、機能時には発光し機能時以外には外部からの光エネルギーを透過するエレクトロルミネッセンス素子が作成できる。このエレクトロルミネッセンス素子を太陽電池素子の前面に配置することにより機能時以外には外部からの光エネルギーは太陽電池素子に到達して発電に寄与し、機能時には発光により文字板上の時刻認識が可能となる。従来用いられているエレクトロルミネッセンス素子は反射型のため光エネルギーを透過できず、このため外部から入射した光エネルギーは太陽電池素子まで到達できない。また、単純にすべての構成層を可視域の光に対して透明な材料で構成したエレクトロルミネッセンス素子においては機能時に発光層自体が導波路となって内部で発生した光は横方向に伝搬して逃げてしまい結果として外部観察者には発光が観察されない。このため構成層のいずれかには可視域の光を拡散透過する機能が必要であり発光層にこの機能を持たせることが最も効果的である。この際、拡散透過性を有する発光層中に蛍光体やりん光体を分散含有することにより太陽電池素子の遮蔽効果と波長増感効果による発電効率の改善が可能となる。太陽電池素子は用いる材料により光エネルギーの吸収ピーク波長が異なりアモルファスシリコンで0.4~0.7ミクロン、結晶化シリコンで0.4~1.2ミクロン程度であるため太陽電池素子の前面に他の部材を配置したとしてもこの範囲の光エネルギーが透過して太陽電池素子に到達できれば太陽電池として十分に機能する。この結果、上記のような構成を取れば太陽電池による駆動システムとエレクトロルミネッセンス素子による暗闇での時刻認識が両立可能となる。

【0009】着色拡散層とエレクトロルミネッセンス素子とを組み合わせることにしても外観色を従来とは異なった色で表現しながら上記と同様な機能が得られる。通常、着色拡散層は第1の白色拡散層、干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層、第2の白色拡散層からなる。第1の白色拡散層は太陽電池素子に近接し外部からの入射光のうち太陽電池素子からの反射光を散乱あるいは拡散させ結果として外部から太陽電池素子を遮蔽し見えなくする機能を有する。ついで第1の白色拡散層に隣接配置される干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層は外部からの入射光の一部を反射するがこの時の反射光の色相および強度を制御する機能を有する。さらにこの干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層に隣接配置される第2の白色拡散層は前記干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層からの反射光を散乱させる機能を有する。太陽電池素子の前面に着色拡散層、エレクトロルミネッセンス素子を積層配置する場合にはその配置の仕方によりエレクトロルミネッセンス素子中の拡散透過性を有した発光層に上記着色拡散層中の第1もしくは第2の白色拡散層の機能を持たせることが可能である。太陽電

4

池素子前面に順次エレクトロルミネッセンス素子、着色拡散層を配置した場合について説明すると、外部からの入射光は第2の白色拡散層を透過するがそのうちの一部は干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層により反射され散乱された後、先ほどとは逆の過程を経て外部に戻る。この結果、外部観察者は干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層で制御された色相および強度で戻った光を指向性なく観察できる。また入射光のうち干渉フィルター層もしくは高屈折率材料層を透過した光はエレクトロルミネッセンス素子を透過し太陽電池素子に到達し発電に寄与する。この際太陽電池素子からの若干の反射光はエレクトロルミネッセンス素子中の第1の白色拡散層の機能を有した発光層により散乱あるいは拡散されるため外部観察者まではほとんど戻ってこない。これにより、外部からは従来の太陽電池素子とは異なった色に見えながら太陽電池を用いた駆動システムが実現できさらにエレクトロルミネッセンス素子による暗闇での時刻認識が可能となる。

【0010】

【実施例】

(実施例1) 本発明の第1の実施例における太陽電池時計を図1および図2を用いて説明する。図1はエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計としての外観模式図である。時計ケース11内にはモジュールなどの時計本体12やガラス基板13などが固定設置されており、ガラス基板の片面にはアモルファスシリコン膜をプラズマCVD法で形成することにより太陽電池素子14を作成した。ついで太陽電池素子形成面と反対面のガラス基板13上で時計文字板外周部に相当する部分にエレクトロルミネッセンス素子15を配置した。さらにその上面には時字16を形成した。図2はこのエレクトロルミネッセンス素子15の断面模式図である。ガラスなどからなる透明基板41上に蒸着法により下部透明電極層42を形成した後、フッ素系樹脂中に光散乱物質としての炭酸カルシウム粒子と発光種としての硫化亜鉛粒子を分散することにより拡散透過性を有した発光層43、アルミナからなる絶縁層44、上部透明電極層45を順次積層形成した。通常はこの上に保護層(図示せず)を形成してエレクトロルミネッセンス素子15を構成する。

【0011】上記の構成において発光層は透明体中に炭酸カルシウム粒子が分散していることにより入射光を拡散し透過する効果を有する。具体的には平均粒径1ミクロンの炭酸カルシウム微粉末を0.5重量パーセント、硫化亜鉛粒子を50重量パーセント分散混入することによりエレクトロルミネッセンス素子発光時には光を拡散し外部に有効に放出し、非発光時には入射光の90パーセント以上を透過するような拡散透過性を有した発光層が得られる。他の構成層はいずれも可視域においてはほぼ透明であり、材料の選択によっては1ミクロン付近の近赤外域までほとんど吸収を示さないためにエレクトロ

5

ルミネッセンス素子部への入射光のほとんどは素子を透過して下の太陽電池素子に到達し発電に寄与する。エレクトロルミネッセンス素子が形成されていない場所への入射光は直接太陽電池素子に到達し従来と同様にして発電に寄与する。一方、周囲が暗い場合には外部操作（図示せず）によりエレクトロルミネッセンス素子が発光することにより時字を含む文字板面付近が照らされ時刻認識が可能となる。このためエレクトロルミネッセンス素子形成箇所は少なくとも文字板面の時字部分を含む一部に対応した領域であることが望ましい。ここでエレクトロルミネッセンス素子15の裏面もしくはガラス基板13表面を機械的に荒らすことによりエレクトロルミネッセンス素子からの発光が有効に上部に放出されるようになり時刻認識がさらに容易になる。

【0012】（実施例2）本発明の第2の実施例における太陽電池時計構成を図3を用いて説明する。基本的な構成は実施例1と同様であるがエレクトロルミネッセンス素子が時計文字板に相当する部分全体に形成されていることと、蛍光体粒子を分散含有した拡散透過性を有する発光層であることが異なる。図3に示すようにフッ素系樹脂などのベース材に炭酸カルシウム粒子を分散混入してなる拡散透過層51中に発光種52としての硫化亜鉛粒子、蛍光体53としてのスチルベン誘導体粒子を分散混入することにより拡散透過性を有する発光層43を形成した。実施例1においては外部からの入射光のうち紫外光は太陽電池の発電に寄与することなくむしろ太陽電池素子の劣化要因になっていたが、本実施例においては蛍光体が紫外光を吸収して可視光に変換して発光するため太陽電池素子の発光効率が改善される（波長増感効果）。ベース材中に炭酸カルシウム粉末を3重量パーセント、硫化亜鉛粒子を50重量パーセント、スチルベン誘導体粒子を0.5重量パーセント分散混入することにより透過率50パーセントの特性を有しながら外観は白色を呈しその下の太陽電池素子が認識できないような拡散透過性を有する発光層が得られた。

【0013】この構成を用いて他は実施例1と同様にして組まれた太陽電池時計は蛍光体の波長増感効果により従来に比して60パーセント程度の発電効率を維持し日常動作には全く支障がなかった。さらに発光層の拡散透過性によりエレクトロルミネッセンス素子機能時には十分な発光が確認され暗闇での時刻認識との両立が可能であった。蛍光体としてここでは染料系のスチルベン誘導体を例に示したが顔料系であっても差し支えなくロードミンB、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、アントラキノン誘導体などが使用でき、さらにりん光体であってもよい。

【0014】（実施例3）本発明の第3の実施例における太陽電池時計構成を図4を用いて説明する。本実施例においては太陽電池素子（図示せず）の前面にエレクトロルミネッセンス素子と高屈折率材料層を用いた着色拡

6

散層を時計文字板に相当する部分全体に順次積層に配置する。ここでエレクトロルミネッセンス素子の構成は図2と同様である。着色拡散層の構成としては図4に示すように、少なくとも可視域で透明なプラスチック基板61の片面を機械的に荒らすことにより平均荒さRa：

0.3ミクロン、平均深さ：1.0ミクロン程度の微小な凸凹を有する第2の白色拡散層62を形成した。ついでその反対面に酸化チタンの蒸着層からなる高屈折率材料層63を作成することにより着色拡散層17を構成した。一方、基本構成は図2と同様であるが拡散透過性を有する発光層中の炭酸カルシウム微粉末の添加量を1重量パーセントとしたエレクトロルミネッセンス素子を作成し、この上部に先の着色拡散層を配置した。この際、着色拡散層を構成する第2の白色拡散層上には時字を形成することにより文字板としての機能を兼ねた。

【0015】上記のようにして作成された第2の白色拡散層は90パーセント以上の透過率と高屈折率材料層からの反射光を散乱させる機能が両立する。このため指向性の無い明るいグレー外観を示しながらほとんどの入射光を透過させることが可能である。透過光は高屈折率材料層で25パーセント程度の反射成分と75パーセント程度の透過成分に振り分けられるため、トータルとしては入射光の70パーセント近くが下のエレクトロルミネッセンス素子に入射する。エレクトロルミネッセンス素子構成のうち拡散透過性を有する発光層は白濁外観を呈しかつ85パーセント程度の透過率を示すため第1の白色拡散層としての機能をエレクトロルミネッセンス素子側に持たせることができる。エレクトロルミネッセンス素子の他の構成部材は透明なため最終的には入射光の60パーセント程度が太陽電池素子に到達し発電に寄与する。このため本実施例においては通常はグレー文字板を有した普通の時計のように見えながら、暗闇ではエレクトロルミネッセンス素子を発光させることにより時刻認識が可能となる。本実施例においては高屈折率材料層を用いたが、この代わりに例えば酸化チタン薄膜と酸化シリコン薄膜との交互積層配置によって得られる干渉フィルター層などを用いることにより任意のカラーを表現しつつ同様な効果が得られる。

【0016】（実施例4）本発明の第4の実施例における太陽電池時計構成を図5を用いて説明する。太陽電池素子（図示せず）の前面に高屈折率材料層を用いた着色拡散層とエレクトロルミネッセンス素子を順次積層に配置する。少なくとも可視域で透明なプラスチック基板61の片面を機械的に荒らすことにより平均荒さ：0.7ミクロン、平均深さ：1.0ミクロン程度の微小な凸凹を有する第1の白色拡散層64を形成した。この時の第1の白色拡散層は85パーセント程度の透過率を示した。ついでその反対面に実施例3と同様に酸化チタンの蒸着層からなる高屈折率材料層63を作成することにより着色拡散層17を構成した。さらにこの上部に実施例

1の条件で文字板全面に形成されたエレクトロルミネッセンス素子を配置した。エレクトロルミネッセンス素子の上面には時字を形成することにより文字板としての機能を兼用した。この際のエレクトロルミネッセンス素子における拡散透過性を有する発光層は白濁外観を呈しながら90パーセント程度の透過率を示すために第2の白色拡散層としての機能をエレクトロルミネッセンス素子側に持たせることができる。上記のような構成を取ることで最終的には入射光の60パーセント程度が太陽電池素子に到達し発電に寄与するため実施例3と同様に太陽電池時計としての機能と暗闇での時刻認識機能の両立が可能となる。

【0017】上記の実施例においては、エレクトロルミネッセンス素子はすべて発光種として硫化亜鉛を用いた無機型を例にとりて説明したが、もちろんジスチリル誘導体などの有機型の使用も可能である。有機型エレクトロルミネッセンス素子を用いた場合には発光させるための電圧レベルが数ボルトで済むため昇圧回路が不要もしくは簡略化されるため更なる省スペースが図れ時計などの小型携帯機器には有利である。また、暗闇での時刻認識のためには常時表示用と比較すれば数十分の1程度の明るさで十分なため有機、無機いずれのエレクトロルミネッセンス素子でも十分使用可能である。また、実施例においてはエレクトロルミネッセンス素子における可視光の拡散透過性を発光層のみに持たせたが絶縁層にも持たせることは可能であり、この際には発光層と絶縁層の両層の組み合わせで拡散透過性を調整することが必要である。ここでは例としてアナログ時計を示したがもちろんデジタル時計でも良い。さらに透明電極層その他をパターン化することによりエレクトロルミネッセンス素子の一部のみを発光させることができるために省力化とともに、他のセンサーとの組み合わせによる照射光量表示、太陽電池素子の充電状態表示などの機能を付加することも可能である。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、太陽電池を使用することにより環境汚染の恐れのない駆動システムを実現し

つ暗闇での時刻認識という機能を付加することが可能となった。また、着色拡散層との組み合わせにより太陽電池本来の外観色を遮蔽することができるため太陽電池を意識させず従来に比してデザインの自由度が大幅に広がる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例であるエレクトロルミネッセンス素子付き太陽電池時計の外観模式図である。

【図2】本発明の第1の実施例に用いられるエレクトロルミネッセンス素子の断面模式図である。

【図3】本発明の第2の実施例に用いられる蛍光体を含む拡散透過性を有する発光層の断面模式図である。

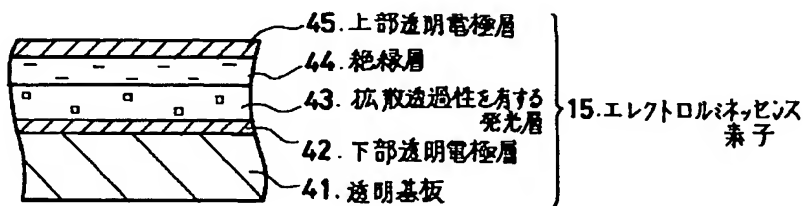
【図4】本発明の第3の実施例に用いられる着色拡散層の断面模式図である。

【図5】本発明の第4の実施例に用いられる着色拡散層の断面模式図である。

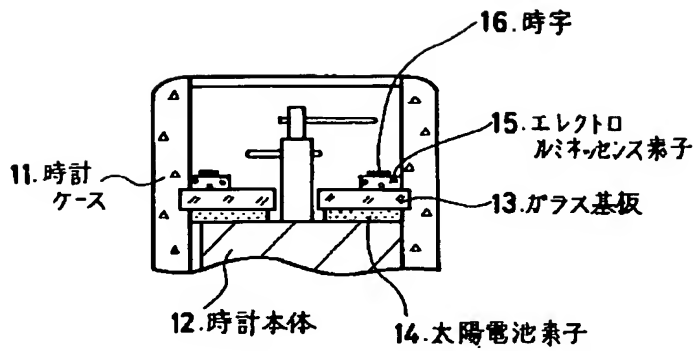
【符号の説明】

- 11 時計ケース
- 12 時計本体
- 13 ガラス基板
- 14 太陽電池素子
- 15 エレクトロルミネッセンス素子
- 16 時字
- 17 着色拡散層
- 41 透明基板
- 42 下部透明電極層
- 43 拡散透過性を有する発光層
- 44 絶縁層
- 45 上部透明電極層
- 51 拡散透過層
- 52 発光種
- 53 蛍光体
- 61 プラスチック基板
- 62 第2の白色拡散層
- 63 高屈折率材料層
- 64 第1の白色拡散層

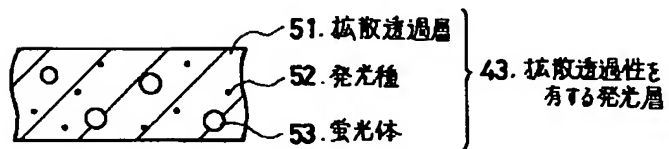
【図2】



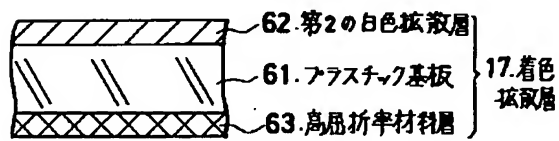
【図1】



【図3】



【図4】



【図5】

